

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 816 506

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 00 14761

⑤1 Int Cl⁷ : A 61 K 7/48, A 61 K 7/021, 7/025

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.11.00.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.05.02 Bulletin 02/20.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : BERNOUD THIERRY — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BERNOUD THIERRY.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

⑤4 COMPOSITION COSMETIQUE EPAISSIE PAR UNE RESINE POLYAMIDE.

⑤7 La présente invention concerne de nouvelles compositions épaississantes de phase grasse pour applications industrielles et plus particulièrement pour cosmétiques à usage topique. Spécifiquement adaptée aux besoins de la cosmétique, à l'exclusion des compositions de sticks déodorants et anti-perspirants, cette invention peut s'appliquer à tout domaine, où il est nécessaire d'utiliser des compositions épaissies, et notamment dans les domaines de l'agrochimie, de l'agroalimentaire, de la pharmacie, des lubrifiants, des plastifiants, de la détergence.

L'invention concerne toute composition contenant une phase grasse et un épaississant de phase grasse, caractérisée par le fait que ledit épaississant est une résine polyamide solubilisée dans un solvant de type ester d'hydroxyacide, particulièrement dans un ester d'acide 12-hydroxystéarique et/ou d'acide malique.

Jusqu'à présent, le phénomène d'insolubilité des résines polyamides, utilisables comme agent épaississant dans les préparations était un frein à l'utilisation de tels polymères; aussi la Demanderesse a découvert que certains solvants polaires, tels que les esters d'acides hydroxylés et mieux d'alpha-hydroxyacides (AHA) offraient des propriétés solubilisantes bien supérieures à celles de certains acides ou alcools gras liquides, mais également et de façon inat-

tendue, pouvaient générer en présence de certaines fonctions acides, un pouvoir de gélification jamais rencontré jusqu'alors.

FR 2 816 506 - A1



La présente invention concerne de nouvelles compositions épaississantes de phase grasse pour applications industrielles et plus particulièrement pour cosmétiques à usage topique.

Spécifiquement adaptée aux besoins de la cosmétique, à l'exclusion des compositions de sticks déodorants et anti-perspirants, cette invention peut s'appliquer à tout domaine, où il est nécessaire d'utiliser des compositions épaissies, et notamment dans les domaines de l'agrochimie, de l'agroalimentaire, de la pharmacie, des lubrifiants, des plastifiants, de la détergence.

L'utilisation de cette composition s'avère particulièrement intéressante dans la préparation de produits de soin et/ou de maquillage et dans des préparations destinées à la photoprotection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet (compositions ci-après dénommées plus simplement compositions anti-solaires).

De manière générale, il est fréquent de trouver des phases grasses épaissies dans les produits cosmétiques, et plus précisément encore dans le cas des sticks, des rouges à lèvres, des déodorants, dans les gels solaires et gels de soin et dans certaines émulsions. Habituellement, les agents épaississants de phases grasses utilisés sont des cires naturelles ou synthétiques, et autres épaississants polymériques, mais également des charges de type bentone ou silice.

L'intérêt d'utiliser de tels composés est d'augmenter la stabilité, tout en apportant de l'onctuosité aux émulsions, et également, d'éviter les phénomènes d'exsudation des huiles dans le cas de compositions solides, et plus particulièrement dans les formulations de sticks ou de rouges à lèvres.

L'inconvénient de ces cires et charges est d'opacifier et de matifier les compositions.

L'invention se rapporte à la mise en œuvre d'un épaississant de type résine polyamide, et notamment de résoudre les problèmes de solubilisation de ces polymères dans des solvants spécialement appropriés, permettant ainsi d'obtenir des compositions de phases grasses stables, et de préférence transparentes ; lesdits solvants sont constitués d'un ou plusieurs esters d'hydroxy-acides et/ou d'alpha-hydroxyacides (AHA), conférant ainsi aux préparations des propriétés de toucher et d'aspect satisfaisantes.

Le pouvoir gélifiant des résines polyamides d'acides gras polymérisés, de type dimère, et de diacides carboxyliques est largement décrit dans l'art antérieur, et notamment dans les préparations de bougies transparentes.

Les brevets US 3,645,705, 3,819,342, 4,449,987 décrivent l'utilisation de résines polyamides, commercialement disponibles sous la marque VERSAMID de la société HENKEL CHEMICAL CORPORATION, Minnesota, et leur procédé de mise en œuvre.

L'utilisation d'un solvant approprié pour les résines polyamides, et notamment d'un solvant de type acide gras, alcool gras est à la base de ces inventions.

5 Plus récemment, le brevet US 5,882,363 enseigne l'utilisation d'esters d'acide 12-hydroxystéarique comme solvant des résines polyamides, également pour la réalisation de bougies transparentes.

10 Le brevet US 5,500,209 de la société THE MENNEN COMPANY, Morristown décrit l'utilisation de résines polyamides de type VERSAMID et/ou UNI-REZ de la société UNION CAMP CORPORATION, comme bases gélifiantes mises en œuvre dans un système solvant et co-solvant de type alcool polyhydrique, spécifiquement pour la réalisation de compositions déodorantes et anti-perspirantes.

15 Tout récemment, les brevets US 5,874,069, 5,783,657 et 5,998,570 enseignent la préparation et l'utilisation de résines polyamides modifiées, avec des fonctions silicones, ou avec des terminaisons ester (ETPA), afin d'augmenter la solubilité de ces dites résines, et d'éviter ainsi le recours à des solvants sélectionnés.

20 La présente invention vise à résoudre les problèmes de solubilité des résines polyamides largement décrites dans les applications ci-dessus. Ainsi, à la suite de recherches de nouveaux solvants, autres qu'évoqués dans les brevets ci-dessus, la Demanderesse a maintenant découvert, de façon inattendue et surprenante, que les esters d'alpha-hydroxyacides, et plus particulièrement de l'acide malique, constituent des solvants
25 particulièrement remarquables pour assurer la transparence, mais aussi la gélification des résines polyamides.

Les résines polyamides sont obtenues par réaction de condensation entre des diamines et des acides gras polymérisés et/ou des diacides carboxyliques. Principalement utilisées dans
30 le domaine des colles thermofusibles, les diamines de formule générale $H_2N-R-NH_2$ présentent le plus souvent deux fonctions amines primaires, et une nombre d'atomes de carbone linéaires, et/ou cycliques et/ou ramifiés, compris entre 2 et 36.

Des exemples de diamines, commercialement disponibles et sans limitation pour les formes linéaires sont: l'éthylène diamine (EDA), la propylène diamine (1-3 PDA), la butylène diamine, la pentaméthylène diamine, l'hexaméthylène diamine (HMDA), l'octaméthylène diamine.

- 5 Egalement et toujours dans le cadre de la synthèse de ces résines polyamides, d'autres diamines non linéaires, également largement disponibles à l'échelle industrielle, offrent des propriétés épaississantes très intéressantes.

De manière non exhaustive, il s'agit de diamines ramifiées et/ou cycliques, y compris aromatiques, et concement des produits connus en soit sous le nom de : dimère diamine
10 (C36), 1-2 propylènediamine (1-2 PDA), 3-méthyl pentaméthylène diamine (MPMDA), 2,2,4-triméthyl hexaméthylène diamine (TMHMDA), néopentyl diamine.

Plus spécifiquement, des diamines cycliques, non forcément primaires, utilisées dans la fabrication des résines thermofusibles sont connues sous le nom de : pipérazine (PIP), N-aminoéthylpipérazine (NAEP), 1,3-di 4 pipéridylpropane, isophorone diamine (IPDA), 1-2
15 diaminocyclohexane, métaxylidènediamine (MXDA), 4-4'diaminodicyclohexylméthane, 4-4'-diaminophenylméthane,

Egalement, d'autres diamines modifiées apportant un effet plastifiant des résines, sont commercialement disponibles sous le nom de JEFFAMINE de la société TEXACO (Houston-TEXAS), diamines modifiées oxyde d'éthylène, ou oxyde de propylène.

20

Les résines polyamides sont d'une manière générale des produits obtenus par réaction de diamines avec des diacides. Les diacides utilisés pour la synthèse de résines polyamides peuvent être d'origine d'acides gras polymérisés (acides dimères) et/ou des diacides carboxyliques.

25

Les acides gras polymérisés, encore appelés acides dimères sont bien connus de l'art antérieur, et préparés à partir de sources naturelles d'acides gras polyinsaturés d'huiles végétales; et sans limitation, de lin, de bois, de ricin, de colza et préférentiellement de tall-oil (pulpe de bois) ou de soja. Cette réaction de polymérisation d'acides gras contenant 18
30 atomes de carbone transforme ces mono-acides majoritairement en diacides contenant 36 atomes de carbone. Ces acides gras polymérisés, commercialisés principalement sous les marques UNIDYME de la société ARIZONA CHEMICAL, EMPOL de la société GOGNIS CORPORATION, PRIPOL de la société UNIQEMA, sont présentés sous des formes insaturées ou hydrogénées. Dans le cadre de cette invention, les formes purifiées, distillées
35 et hydrogénées, de type PRIPOL 1006, PRIPOL 1009 ou EMPOL 1008 sont préférées, et surtout dans le cadre de préparations cosmétiques, afin d'assurer une meilleure stabilité à l'oxydation, mais aussi une plus faible coloration des résines.

Les diacides carboxyliques de formule générale, HOOC-R-COOH contiennent un nombre de carbone, linéaires, cycliques ou ramifiés, généralement compris entre 2 et 21.

Les méthodes de préparation de ces diacides sont bien connues et sont d'une manière générale, largement disponibles à l'échelle industrielle.

Les diacides les plus représentatifs répondent au nom de ; oxalique, glutarique, malonique, succinique, maléique, fumarique, adipique, triméthyladipique, subérique, azélaïque, sébacique, dodécanedioïque, pimélique, acide 1-4 cyclohexanedicarboxylique, phtalique, téréphtalique, isophtalique, acides naphthalène dicarboxyliques, et plus rarement l'acide eicosanedioïque et sous forme ramifiée l'acide 8-ethyl octadécanedioïque, ou l'acide C21-dicarboxylique. Les diacides les plus fréquemment utilisés présentent de 6 à 12 atomes de carbone, tels que l'acide adipique, l'acide sébacique, ou l'acide dodécanedioïque.

Lors de la préparation des résines, et d'une manière générale, les diacides carboxyliques sont combinés aux acides dimères à hauteur de 5 % et plus, afin de modifier les propriétés rhéologiques des résines, notamment en augmentant significativement la dureté et le point de ramollissement.

Un autre type d'acide pouvant intervenir avantageusement dans la synthèse des résines polyamides sont les mono-acides carboxyliques, encore appelés monomères dans le cadre de la préparation de ces polymères.

Il s'agit et de manière non exhaustive, d'acides gras (C8 à C22) insaturés ou non, tels que les acides gras de tall-oil, de soja, l'acide caprique, laurique, oléique, stéarique, isostéarique mais également des mono-acides d'origine synthétique (C1 à C12), tels que l'acide benzoïque, heptanoïque, ethylhexanoïque, isononanoïque, propionique, acétique, formique.

L'intérêt d'utiliser ces mono-acides lors de la préparation des résines polyamides est de réguler la viscosité, et d'agir ainsi sur la fluidité et le point de ramollissement de la résine finale.

Un exemple de résine polyamide bien connu du monde industriel est le nylon 6-6, produit de condensation de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine (nom INCI= NYLON 66).

EXEMPLES DE SYNTHÈSE DE RESINES POLYAMIDES

- Comme mentionné ci-dessus, et largement décrite dans l'art antérieur, la synthèse de
5 résines polyamides est le résultat d'une réaction de condensation entre des diamines et/ou
de polyamines, et des acides gras polymérisés combinés ou non à des diacides
carboxyliques.

Exemple EPA-1

10

EPA ou Ethylene polyamide : produit de condensation d'acide dimère avec l'éthylène
diamine ou EDA.

- Les composants ci-dessous, chargés dans un réacteur en verre adapté, sont chauffés sous
azote à 130 – 140 °C pendant 2 heures, puis progressivement jusqu'à une température de
15 200 – 210 °C. Cette température est maintenue pendant 1 h 30 à 2 heures.

Cette réaction est orientée de manière à obtenir une résine à terminaison amine, selon la
composition suivante :

| | % equivalent | M.W |
|---------------------|--------------|-----|
| UNIDYME 14 | 100 | 572 |
| 20 Ethylene diamine | 120 | 60 |

- Le produit de condensation obtenu est une résine transparente, dure et cassante, de
couleur ambrée (6 gardner), d'odeur légèrement aminée (indice d'amine = 25), de faible
acidité libre (indice d'acide = 2,1), ayant une viscosité (150 °C) de 2,7 Pa.s. et un point de
25 ramollissement (C & B)* de 102°C.

- *La méthode standardisée du Cup-and-Ball, pour la mesure du point de ramollissement
selon la norme ASTM D 3461-97 est parfaitement adaptée à ce type de polymère, et se
rapproche le plus, à quelques degrés supérieurs de la valeur du point de goutte, plus
30 spécifiquement utilisé pour caractériser les cires naturelles telle que la cire d'abeille.

Exemple EPA-2

EPA ou Ethylene polyamide : produit de condensation d'acide dimère avec l'EDA, et à
5 terminaison acide

La procédure de synthèse selon l'exemple EPA-1 est appliquée dans les conditions
suivantes :

| | | | |
|----|------------------|--------------|-----|
| 10 | | % equivalent | M.W |
| | EMPOL 1008 | 110 | 582 |
| | Ethylene diamine | 100 | 60 |

15 Le produit de condensation obtenu est une résine transparente, dure et cassante, de faible
couleur (1,8 gardner), de faible odeur (Indice d'amine = 0,5), d'acidité libre moyenne (Indice
d'acide = 11,8), ayant une viscosité (150 °C) plus élevée de 11,5 Pa.s, et avec un point de
ramollissement (C & B) de 108,7 °C.

20 Exemple EPA-3

EPA Ethylene polyamide : produit de condensation d'acide dimère avec l'EDA, et à
terminaison acide

25 La procédure de synthèse selon l'exemple EPA-1 est appliquée dans les conditions
suivantes :

| | |
|------------------|--------------|
| | % equivalent |
| PRIPOL 1009... | 113 |
| Ethylene diamine | 100 |

30 Le produit de condensation obtenu une résine transparente, dure et cassante, de faible
couleur (2,1 gardner), de faible odeur (Indice d'amine = 0,4), d'acidité libre moyenne (Indice
d'acide = 19), ayant une viscosité (150 °C) de 3,6 Pa.s, et avec un point de ramollissement
(C & B) de 104 °C.

35

Exemple HPA-1

- HPA ou Hexaméthylène polyamide : produit de condensation d'acide dimère avec
5 l'hexaméthylènediamine ou HMDA, et à terminaison acide.

La procédure de synthèse selon l'exemple EPA-1 est appliquée dans les conditions suivantes :

| | | |
|----|-----------------------|--------------|
| 10 | | % equivalent |
| | EMPOL 1008 | 110 |
| | Hexaméthylène diamine | 100 |

- Le produit obtenu est une résine transparente, souple, de faible couleur (< 2 gardner), de
15 faible odeur (Indice d'amine = 1), d'acidité libre moyenne (Indice d'acide = 17), ayant une viscosité (150 °C) de 6,7 Pa.s, et un point de ramollissement (C & B) de 88 °C.

Exemple HEPA

- 20 HEPA copolyamide : produit de condensation d'acide dimère et de diacide avec EDA et HMDA, en conditions stœchiométriques

La procédure de synthèse selon l'exemple EPA-1 est appliquée, dans les conditions suivantes :

| | | |
|----|-----------------------|--------------|
| 25 | | % equivalent |
| | PRIPOL 1006 | 80 |
| | Acide adipique | 10 |
| | Ethylène diamine | 60 |
| | Hexaméthylène diamine | 40 |
| 30 | Acide oléique | 10 |

- Le produit obtenu est une résine transparente, collante et extrêmement souple, de faible couleur (< 2 gardner), inodore (Indice d'amine 1,2), de faible acidité libre (Indice d'acide 3,8), ayant une viscosité (190 °C) de 3,1 Pa.s, et avec un point de ramollissement (C & B)
35 de 98 °C.

8

Comme mentionnés précédemment, les acides hydroxylés ou hydroxy-acides, produits d'origine naturelle, majoritairement obtenus à partir d'huile de ricin et de ses dérivés, sont bien connus de l'homme de l'art et répondent aux noms d'acide ricinoléique, d'acide 12-hydroxystéarique (forme hydrogénée), et plus rarement d'acide 9-11 dihydroxystéarique.

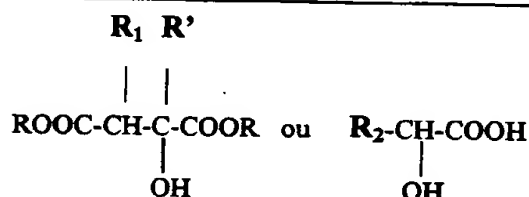
- 5 De par leur groupement hydroxyle, les esters de ce type d'acides gras et d'alcools gras contenant de 2 à 30 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 18, et principalement sous forme liquide, tel que l'hydroxystéarate d'octyle commercialisé sous le nom de Crodamol OHS ou de Wickenol 171, offrent de bonnes propriétés solubilisantes mais aussi gélifiantes des résines polyamides.
- 10 Ces esters de dérivés du ricin sont vendus par les sociétés ATOCHEM, CASCHEM, BERNEL, CRODA, ALZO CORPORATION.

Egalement mentionnés, et à la base de l'invention, les solubilisants de type esters d'alpha-hydroxyacides (AHA) sont commercialisés par les sociétés ENICHEM, ALZO, NISSHIN OIL

- 15 MILLS, CRODA, MORFLEX, BERNEL, SILTECH. Ces esters d'AHA sont largement connus et utilisés dans les préparations cosmétiques pour leurs propriétés émollientes, et se présentent sous une forme liquide ou solide.

La structure de ces fonctions AHA les plus rencontrées répondent aux formules suivantes:

20



25

Avec :

R1 = H, R' = H : acide malique R2 = H : acide glycolique

R1 = OH, R' = H : acide tartrique R2 = CH₃ : acide lactique

R1 = H, R' = CH₂-COOR : acide citrique

30

D'autres fonctions acides d'origine synthétique, tel que l'acide 2-hydroxylaurique peuvent être également utilisées.

Dans le cadre de l'invention, les formes liquides et principalement d'alcool à chaînes courtes et moyennes, linéaires ou ramifiées seront préférées.

- 35 Les esters de l'acide lactique; de l'acide tartrique et plus particulièrement de l'acide malique répondent à ce critère de solubilisation.

Les diesters d' AHA, et de manière non exhaustive, les composés tels que le tartrate de di-C12/C13 (COSMACOL ETI), le malate de di-C12/C13 (COSMACOL EMI), le malate de di-C12/C15 et le malate de dioctyle (CERAPHYL 45, DERMOL DOM) répondent à cette
5 invention.

La forme solide du tartrate de di-C14/C15 (COSMACOL ETL), moins appropriée dans le cadre de l'invention, peut être utilisée comme co-solvant, ou en mélange avec une forme liquide d'ester d'AHA, tel que le lactate d'octyle, lactate de C12/C13, lactate de C12/C15,
10 lactate de lauryle, lactate d'isostéaryle, lactate d'octyldodécyle, glycolate d'octyle, tartrate de di-C12/C13, citrate de triéthyle, citrate de tricaprylyle, citrate de triC12-13, citrate de triisocétyle, citrate de trioctyldodécyle.

Ces esters d'alpha-hydroxyacides (AHA) peuvent représenter jusqu'à 99 % de la phase
15 grasse, et peuvent être utilisés seuls ou en mélange, avec ou sans co-solvants.

Les co-solvants de type alcools ou acides gras, de préférence liquides, et alcools polyhydriques viennent compléter avantageusement la liste des solvants compatibles avec les résines polyamides.

20 Les acides ou alcools gras linéaires ou ramifiés, de préférence sous forme liquide, tels que les alcools de Guerbet, contenant de 8 à 36 atomes de carbone, préférentiellement de 8 à 24, seront présents à raison de 0,5 à 40 % en poids par rapport à l'ensemble de la composition et mieux de 1 à 30 %.

Ces alcools gras sont commercialisés par les sociétés CONDEA ou COGNIS sont le nom d'
25 Isofol ou d' Eutanol.

Les co-solvants de type alcool polyhydrique contiennent de 2 à 12 atome de carbones et 2 à 8 groupements hydroxyles, et sont présent à raison de 0,5 à 40 % en poids par rapport à l'ensemble de la composition, et de préférence de 1 à 20 %. Il s'agit principalement de
30 glycols et de préférence, sous forme de diols, tels que le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol, le pentylène glycol, l'hexylène glycol.

Jusqu'à présent, le phénomène d'insolubilité des résines polyamides, utilisables comme agent épaississant dans les préparations était un frein à l'utilisation de tels polymères ; aussi
35 la Demanderesse a découvert que certains solvants polaires, tels que les esters d'acides hydroxylés et mieux d'alpha-hydroxyacides (AHA) offraient des propriétés solubilisantes bien supérieures à celles de certains acides ou alcools gras liquides, mais également et de

10 façon inattendue, pouvaient générer en présence de certaines fonctions acides, un pouvoir de gélification jamais rencontré jusqu'alors.

De plus, comparativement à certains épaississants d'huile connus, la quantité de résine polyamide nécessaire à la gélification est très faible ; à partir de 0,15 %.

D'une manière générale, la concentration en résine polyamide présente dans les 5 formulations est de 0,5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, et préférentiellement de 1 à 20 %.

Il en résulte des formulations de gels anhydres tout à fait acceptables d'un point de vue cosmétique, en terme de glissant et de toucher non gras.

10 A titre comparatif, quelques résultats sont donnés dans les tableaux suivants :

| RESINE POLYAMIDE | Influence de la fonction solvant | | |
|--------------------------|----------------------------------|---------------------|-------------------------|
| | 2-Octyl butanol | Acide isostearique | Lactate de C12 / C15 |
| Exemple EPA-2 à 0,2 % | Liquide transparent | Liquide transparent | Liquide transparent |
| Solubilité | ++ | Peu soluble | ++++ |

| RESINE POLYAMIDE | Influence de la fonction acide du solvant | | | |
|---|---|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Malate de di-C12 / C13 | Lactate de C12 / C13 | Tartrate de di-C12 / C13 | Hydroxystéarate d'octyle |
| Exemple EPA-2 (à 0,15 %) | Gel épais | Liquide | Liquide visqueux collant | Gel épais |
| Solubilité | ++++ | ++++ | +++ | ++++ |
| Transparence | ++++ | +++ | +++ | +++ |
| Viscosité à 25°C (cps) | Gel | 30 | 220 | Gel |
| Invention Polyamide à 10 % Polyamide à 30 % | Gel Base N°1 Gel Base N°2 | | Gel Base N°3 | Gel Base N°4 |

15

Ces gels transparents encore appelés « base gel » pourront servir de base épaississante à toute composition cosmétique.

Ces résultats démontrent clairement l'effet bénéfique apporté par la présence de la fonction hydroxy-acide et/ou alpha-hydroxyacide en tant que solubilisant, mais également et de façon inattendue, en tant qu'agent gélifiant des résines polyamides.

- Tout comme la structure de la diamine utilisée pour la synthèse de la résine polyamide, la longueur et le type de ramification de la chaîne alcool des esters d'hydroxy-acides et/ou d'alpha-hydroxyacides ont une forte influence sur la cristallinité du gel final.
- Cette découverte essentielle est à la base de la présente invention.

| POLYAMIDE | Influence de la chaîne alcool du solubilisant | | |
|-------------------------------|---|--------------------------|----------------------|
| | Malate de dioctyle | Malate de di-isostearyle | Citrate de triéthyle |
| Exemple EPA-2 à 5 % | Gel épais | Gel épais | Peu soluble |
| Cristallinité | transparent | opaque | opaque |
| Invention Polyamide à 20 % | Gel cristallin | Gel opaque | x |

- Au regard de ces résultats, il apparaît très nettement que les chaînes d'alcool gras ramifiées ou linéaires de ces esters solubilisants, sont de préférence courtes ou moyennes et ont une forte influence sur la cristallinité du gel final.
- D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.
- Ainsi conformément à l'un des objets de la présente invention, il est maintenant proposé de nouvelles compositions cosmétiques, en particulier des produits de soins et de maquillage, des préparations anti-solaires, qui sont caractérisées par le fait qu'elles comprennent, dans un support cosmétiquement acceptable, une résine polyamide et au moins un ester d'hydroxy-acide et/ou d'alpha-hydroxyacide, à titre de solubilisant, seul ou en association avec un ou plusieurs co-solvants.
- La présente invention a également pour objet l'utilisation de telles compositions pour la fabrication de compositions cosmétiques destinées à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, en particulier le rayonnement solaire.

De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

Ces compositions anti-solaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H), eau-dans-huile-dans-eau (E/H/E) ou
5 huile-dans-eau-dans-huile (H/E/H) ; c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante et d'une phase discontinue dispersée, qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs ; ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction de l'indice de protection
10 recherché. Enfin, et toujours selon un mode préféré de réalisation de la présente invention, le support cosmétiquement acceptable dans lequel se trouvent contenus la résine polyamide et le, ou les esters d'hydro-acides et/ou d'alpha-hydroxyacides, peut être une émulsion simple de type H/E ou E/H, ou multiple, mais également une forme anhydre.

15 Aussi, d'autres formes de présentations particulièrement efficaces dans le domaine de la protection anti-solaire sont les huiles sèches et mieux encore leur forme épaissie. D'une manière générale, les filtres les plus utilisés, et aussi les plus efficaces sont de nature lipophiles, et le fait de les formuler et de les présenter sous forme de gel huileux renforce leur activité (cf. les récents travaux sur les « oléogels », poster Session PB4, Congrès
20 IFSCC-Berlin 2000).

Un autre avantage de l'emploi de ces esters d'alpha-hydroxyacides, est dans le cadre des compositions anti-solaires, d'apporter un pouvoir solubilisant supérieur des filtres organiques solides. Cette propriété est bien connue de l'homme du métier et est largement décrite dans
25 l'art intérieur.

Il s'avère qu'un grand nombre de filtres UV particulièrement intéressants, de part leur pouvoir photoprotecteur, et largement utilisés à ce jour, sont constitués notamment par la 2,4,6-tris-*p*-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino-1,3,5-triazine, le 4-(*ter*-butyl) 4'-méthoxy dibenzoylméthane, la 2-hydroxy 4-méthoxy benzophénone, et le 3-(4'-méthylbenzylidène)-
30 camphre.

Il s'agit de filtres lipophiles, fortement actifs dans l'UV-B et/ou l'UV-A, mais qui présentent la particularité et aussi le désavantage d'être solides à température ambiante. De ce fait, leur utilisation dans une composition cosmétique anti-solaire implique certaines contraintes au niveau de leur formulation et de leur mise en oeuvre, en particulier lorsqu'il s'agit de trouver
35 des solvants permettant de les solubiliser correctement.

A cet égard, on fait aujourd'hui appel à des huiles ou à des mélanges d'huiles correctement choisis, dont les esters d'AHA et/ou les esters de l'acide salicylique (bêta-hydroxyacide).

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent contenir des filtres ultraviolets. En effet, et tout d'abord, ces derniers filtres présentent dans les esters d'AHA, des solubilités relativement élevées, et en tout cas nettement supérieur à celles qui sont obtenues avec
5 tous les autres solvants usuels utilisés à ce jour, ce qui permet, à quantité égale de solvant, de mettre en œuvre des quantités plus importantes de filtres.

Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissage artificiels de la peau (agents autobronzants), tels que par exemple, des
10 dérivés de la tyrosine ou de la dihydroxyacétone (DHA).

Les compositions cosmétiques selon l'invention peuvent encore contenir des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non
15 comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase) de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs bien connus en soi agissant par blocage physique (réflexion et/ou diffusion) du rayonnement UV. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine, les silicones et/ou le stéarate d'aluminium.

20 Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjuvants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émoullients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse,
25 les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions anti-solaires sous forme d'émulsions.

30 Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les esters d'acides gras peuvent être d'origine végétale (coco, palme), ou d'origine synthétique tels que les esters d'acide néopentanoïque, heptanoïque, ethylhexanoïque, isononanoïque, benzoïque, triméllitique, salicylique.

35 Les huiles peuvent être choisis parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les polybutènes et polyisobutènes hydrogénés, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les

poly- α -oléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi. Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

Les épaississants complémentaires hydrophiles peuvent être choisis notamment parmi les acides polyacryliques réticulés, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxy-propyl-méthylcellulose.

Les compositions de l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, en particulier celles destinées à la préparation d'émulsions de type H/E ou E/H. Cette composition peut se présenter en particulier sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait, un gel ou un gel crème, mais également sous forme de bâtonnet solide (stick), de dispersion, de vernis, de lotion, de shampooing, après-shampooing, gel, de mousses et éventuellement être conditionné en aérosol et se présenter sous forme de mousse, de gel ou de spray, telles que laques pour cheveux.

La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice et traitante, composition anti-solaire ou comme produit de maquillage de l'épiderme humain, des cheveux, des ongles, des cils contre les rayons ultraviolets.

A titre indicatif, pour les formulations conformes à l'invention qui présentent un support de type émulsion, on notera que, la phase grasse de telles émulsions peut être constituée pour l'essentiel ou même en totalité que de résine polyamide solubilisée dans un ou plusieurs esters d'hydroxy-acides et/ou d'alpha-hydroxyacides, dans laquelle se trouvent solubilisés au moins un ou plusieurs actifs liposolubles, pigments, écrans minéraux et/ou filtres lipophiles, et autres adjuvants cosmétiques lipophiles classiques.

Dans certaines applications de maquillage, où la brillance est un critère marketing prépondérant, telles que les compositions pour les paupières, pour les cils, pour les ongles et plus particulièrement pour les lèvres sous forme de brillant à lèvres, de baume à lèvres ou de bâton de rouge à lèvres, l'association de résines polyamides avec certaines huiles aromatiques, et de manières non exhaustive, les émollients de type triméllitates, phtalates, benzoates, phenyltriméthicones, diphenyl-diméthicones, salicylates, cinnamates sont particulièrement recommandés et favorables dans le cadre de l'invention (exemples 6 à 8).

Un autre objet de la présente invention réside dans l'utilisation de la résine polyamide solubilisée dans un ester d'hydroxy-acide et/ou d'alpha-hydroxyacide, et principalement de l'acide malique, pour la réalisation de sticks transparents pour les lèvres (exemple 8).

Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

EXEMPLES

Diverses formulations de gel ou d'émulsions avec lesdites bases gel sont préparées suivant les compositions 1 à 8.

5 Exemple 1 (Gels transparents)

| | |
|--|---------|
| Base gel N°1 | 30,00 % |
| Co-épaississant (Esters d'acide malique et/ou d'hydroxy-stéarique) | 30,00 % |
| Solubilisant (Alcool de Guerbet ou ester d'AHA) | 20,00 % |
| 10 Phase grasse (Huile) | 20,00 % |

A partir de la base gel décrite précédemment, on a un recours à un co-épaississant de type huile de ricin ou mieux sous forme hydrogénée, à un ester d'acide 12-hydroxystéarique, et mieux encore à un ester d'acide malique.

- 15 Egalement un solubilisant polaire de type ester d'AHA ou un alcool gras doit être mis en oeuvre, et préférentiellement liquide à chaîne ramifiée.

Ces ditsolubilisants interviennent pour assurer, en présence de phases grasses apolaires, la cristallinité du réseau polymère, et donc la transparence des préparations.

- 20 Par dissolution de la base gel dans l'huile, et en présence du co-épaississant et du solubilisant à chaud vers 80 °C, et sous simple agitation, on obtient après homogénéisation des ingrédients, une gélification de la phase grasse lors du refroidissement.

Le choix de l'huile sera dicté par les propriétés cosmétiques recherchées (toucher sec/soyeux, aspect brillant, etc...), et les exemples d'huiles et de compositions donnés ci-dessous sont donnés à titre illustratif et sans caractère limitatif.

25

| Huile | Solubilité | Aspect du gel | |
|---|------------|---------------|--|
| Polybutène | + | opalescent | |
| Huile minérale | + | opalescent | |
| Huile végétale | + | translucide | |
| Huile de ricin | +++ | transparent | |
| Triglycérider à chaîne moyenne C8 C10 ou huile MCT | + | opalescent | |
| Perhydrosqualène végétal | ++ | transparent | |

| | | | |
|---------------------------------|--------------|----------------------|--|
| Isostearate de glycerol 90 % | +++ | transparent | |
| Isohexadecane | + | transparent | |
| Isononanoate d'isononyle | + | transparent | |
| Trimellitate de tridécyle | +++ | transparent | |
| Neopentanoate d'isostearyle | + | transparent | |
| Sebacate de diisopropyle | + | transparent | |
| Benzoate de C12 C15 | ++ | transparent | |
| Benzoate de benzyle | ++ | transparent | |
| Lactate de lauryle | +++ | transparent | |
| Octyldodecanol | +++ | transparent | |
| Hydroxystearate d'octyldodécyle | +++ | transparent à opaque | |
| Alcool oléique | +++ | transparent | |
| Cyclométhicone | + | transparent | |
| Diméthiconol | - | translucide | |
| Diméthicone | réticulation | insoluble | |
| Phenyltriméthicone | + | transparent | |
| Méthoxycinnamate d'octyle | ++ | transparent | |
| Terpènes d'orange | + | transparent | |

- Dans de nombreux produits cosmétiques, et pour des raisons de stabilité, il est fréquent d'épaissir les phases grasses, mais aussi dans le cas de nouvelles applications, telle que la protection anti-solaire, l'épaississement et la gélification de la phase grasse assure une
- 5 augmentation de l'épaisseur du film lipidique à l'application, mais également durant l'exposition; cette propriété entraîne ainsi des indices de protection plus élevés, et ce pour les mêmes concentrations en filtres. Il est alors possible d'envisager une diminution de la

concentration en filtres chimiques pour obtenir une même efficacité en terme de protection anti-solaire .

Exemple 2 (gel anti-solaire transparent & résistant à l'eau) SPF = 15

| | | |
|----|---------------------------|-------------|
| 5 | Base gel N°4 | 10,00 % |
| | Methoxycinnamate d'octyle | 7,50 % |
| | Salicylate d'octyle | 5,00 % |
| | Benzophenone-3 | 3,00 % |
| 10 | Benzoate de benzyle | 2,00 % |
| | Malate de dioctyle | 28,00 % |
| | Cyclopentasiloxane | 10,00 % |
| | Isononanoate d'isononyl | 8,00 % |
| | Acetate de tocophérol | 1,00 % |
| 15 | Décyltetradecanol | q.s.p 100 % |

Exemple 2b (gel anti-solaire transparent photostable)

| | | |
|----|-------------------------------|-------------|
| | Base gel N°4 | 10,00 % |
| 20 | Malate de di-C12 / C13 | 20,00 % |
| | Salicylate de benzyle | 2,00 % |
| | Salicylate d'octyle | 5,00 % |
| | Dioctyl butamido triazine | 1,00 % |
| | Butyl methoxydibenzoylmethane | 3,00 % |
| 25 | Octocrylene | 2,50 % |
| | Naphtalate de dioctyle | 5,00 % |
| | Cyclopentasiloxane | 10,00 % |
| | Dimethicone & dimethiconol | 1,00 % |
| | Tocophérol | 0,50 % |
| 30 | Octyldodecanol | q.s.p 100 % |

Exemple 2 (gel écran total)

| | | |
|----|---|---------|
| | Base gel N°2 | 15,00 % |
| 35 | Dioxyde de titane dispersion à 40 % dans le palmitate d'octyle | 30,00 % |
| | Malate de dioctyle | 30,00 % |

18

| | |
|--------------------|-------------|
| Polybutene | 4,00 % |
| Cyclopentasiloxane | 15,00 % |
| Tocophérol | 1,00 % |
| Hexyldecanol | q.s.p 100 % |

5

Exemple 3 (gel solaire apaisant aux huiles végétales)

| | |
|-------------------------------|-------------|
| Base gel N°1 | 30,00 % |
| <i>Calophyllum tacamahaca</i> | 1,50 % |
| 10 <i>Theobroma cocoa</i> | 15,00 % |
| <i>Elaeis guineensis</i> | 5,00 % |
| Cyclopentasiloxane | 10,00 % |
| Acetate de tocopherol | 0,50 % |
| Malate de diC12-C13 | q.s.p 100 % |

15

Exemple 3 bis (gel translucide aux huiles végétales)

| | |
|----------------------------|-------------|
| Base gel N°1 | 30,00 % |
| Huile de tournesol oléique | 12,00 % |
| 20 Squalane végétal | 18,00 % |
| Huile de carthame | 5,00 % |
| Neopentanoate d'isostearyl | 10,00 % |
| Cyclopentasiloxane | 5,00 % |
| Tocopherol | 0,50 % |
| 25 Malate de dioctyle | q.s.p 100 % |

Exemple 4 (Gel au rétinol, ester d' BHA et vitamine E)

| | |
|------------------------|-------------|
| Base gel N°2 | 10,00 % |
| 30 Lactate de lauryle | 5,00 % |
| Salicylate d'isodecyle | 3,00 % |
| Retinol & glycine soja | 2,00 % |
| Linoleate d'éthyle | 5,00 % |
| Cyclohexasiloxane | 5,00 % |
| 35 Tocopherol | 1,00 % |
| Malate de dioctyle | 20,00 % |
| Octyldodecanol | q.s.p 100 % |

Le rétinol est introduit sous atmosphère inerte à température < 35 °C.

Exemple 5 (fond de teint de type E/H):

| | | |
|----|--|------------|
| 5 | Cetyl diméthicone copolyol | |
| | & Isostéarate de polyglyceryl-4 & Laurate d'hexyle | 5,00 % |
| | B-Sitosterol | 0,50 % |
| | Base Gel N°2 | 3,00 % |
| | Cyclohexasiloxane | 5,00 % |
| 10 | Cyclométhicone & polysilicone-11 | 1,00 % |
| | Phenoxyethanol & parabens | 1,00 % |
| | Tartrate de diC12-C13 | 3,00 % |
| | Hydroxystéarate d'octyle | 5,00 % |
| | Titanium dioxide | 5,00 % |
| 15 | Iron oxides | 0,45 % |
| | Polyméthyl méthacrylate | 1,10 % |
| | Sodium chloride | 0,60 % |
| | Eau | qsp. 100 % |
| | Parfum | qs. |

20

Dans certaines applications telles que les produits de maquillage, où la brillance est un critère marketing prépondérant, certaines huiles aromatiques, et de manières non exhaustive, tels que les triméllitates, phthalates, benzoates, phenyltriméthicones, diphenyldiméthicones, salicylates, cinnamates sont particulièrement recommandées et

25 favorables dans le cadre de l'invention (exemples 6 à 8).

EXEMPLE 6 (rouge à lèvres)

| | | |
|----|---------------------------------------|---------|
| | Base gel N°1 | 10,00 % |
| 30 | Hydroxystéarate d'octyle | 15,00 % |
| | Cire d'abeille | 3,00 % |
| | Diisostéarate de diglycérol | 5,00 % |
| | C10-C30 cholestérol/lanostérol esters | 7,00 % |
| | Triméllitate de tridécyte | 5,00 % |
| 35 | Octyldodecanol | 30,00 % |
| | Exemple HPA-1 | 15,00 % |
| | Pigments | 10,00 % |

EXEMPLE 7 (Brillant à lèvres)

| | | |
|----|---------------------------|-------------|
| | Base gel N°3 | 10,00 % |
| 5 | Polybutène | 5,00 % |
| | Triméllitate de trioctyle | 25,00 % |
| | Phényltriméthicone | 20,00 % |
| | DC Red 28 Aluminium | 5,00 % |
| | Décyltétradécanol | q.s.p 100 % |
| 10 | | |

EXEMPLE 8 (Stick à lèvres transparent anti-solaire)

| | | |
|----|---------------------------|-------------|
| | Exemple EPA-2 | 20,00 % |
| 15 | Methoxycinnamate d'octyle | 7,50 % |
| | Cyclométhicone | 30,00 % |
| | Phényltriméthicone | 5,00 % |
| | Huile de ricin | 15,00 % |
| | 1-3 Butylene glycol | 1,50 % |
| 20 | Parfum | q.s |
| | Malate de dioctyle | q.s.p 100 % |

25

30

35

21
REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique ou dermatologique, à l'exclusion des compositions de sticks déodorants et antiperspirants, contenant une phase grasse et un épaississant de phase grasse, caractérisée par le fait que ledit épaississant est une résine polyamide solubilisée dans un solvant de type ester d'hydroxy-acide, particulièrement dans un ester d'acide 12-hydroxystéarique et / ou d'acide malique.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester d'hydroxy-acide est un ester d'alpha-hydroxyacide (AHA), et plus particulièrement le malate de dioctyle, ou le malate de diC12-C13.
3. Composition selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée par le fait que ledit épaississant est une résine polyamide d'acides gras polymérisés et/ou de diacides carboxyliques.
4. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que les acides gras polymérisés, de type dimères d'acides gras polyinsaturés sont purifiés, distillés, et hydrogénés.
5. Composition selon la revendication 3, caractérisée par le fait que le diacide carboxylique comporte de 2 à 21 atomes de carbone, et de préférence de 6 à 12.
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que ledit épaississant est une résine polyamide de diamine et/ou de polyamine, et mieux de diamine qui comporte de 2 à 36 atomes de carbone.
7. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que l'ester d'hydroxy-acide et/ou d'alpha-hydroxyacide est composé d'un alcool gras à chaîne linéaire ou ramifiée qui comporte de 2 à 30 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 16.
8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que la résine polyamide est présente en une concentration allant de 0,5 à 50 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 1 à 20 %.

9. Composition selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisée par le fait que ledit solvant ester d'hydroxy-acide et/ou d'alpha-hydroxyacide est présent seul ou en mélange, et représente jusqu'à 99 % de la phase grasse.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que ledit solvant ester d'hydroxy-acide et/ou d'alpha-hydroxyacide utilisé seul ou en mélange, est associé à un co-solvant polaire de type acide gras ou alcool gras et/ou de type alcool polyhydrique .
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le co-solvant polaire de type acide gras ou alcool gras se présente sous forme linéaire ou ramifiée, de préférence sous forme liquide, contient de 8 à 36 atomes de carbone, mieux de 8 à 24, est et présent à raison de 0,5 à 40 % en poids par rapport à l'ensemble de la composition et de préférence de 1 à 30 %.
12. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le co-solvant de type alcool polyhydrique contient de 2 à 12 atomes de carbone avec 2 à 8 groupements hydroxyles, est et présent à raison de 0,5 à 40 % en poids par rapport à l'ensemble de la composition et de préférence de 1 à 20 %.
13. Utilisation de la composition dans l'une quelconque des revendications précédentes pour stabiliser la phase grasse d'émulsions de type huile-dans-eau, eau-dans-huile, d'émulsions multiples ou de dispersions vésiculaires non ioniques.
14. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'il s'agit de compositions protectrices et traitantes, de compositions de maquillage ou de compositions anti-solaires ; des ongles, des cils, des cheveux, de l'épiderme humain, et qu'elles se présentent sous forme de shampooings, de lotions, de gels, de mousses, d'émulsions, de dispersions, de vernis, de bâtonnets solides, ou de laques pour cheveux.
15. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'il s'agit de préparations brillantes ; pour les paupières, pour les cils, pour les ongles et plus particulièrement pour les lèvres sous forme de brillant à lèvres, de baume à lèvres ou de bâton de rouge à lèvres.

16. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées par le fait qu'elles comprennent, en outre, au moins un agent adjuvant choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants ioniques ou non ioniques, les adoucissants, les antioxydants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les silicones, les α -hydroxyacides, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les parfums, les conservateurs, les tensioactifs, les charges, les séquestrants, les polymères, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants.
17. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'il s'agit de préparations pour sticks transparents protecteurs des lèvres, ou de préparations pour rouges à lèvres transparents.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2816506

N° d'enregistrement
nationalFA 605478
FR 0014761

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS | | Revendication(s) concernée(s) | Classement attribué à l'invention par l'INPI |
|--|---|---|---|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | | |
| A | US 5 603 925 A (ROSS LLOYD ET AL) 18 février 1997 (1997-02-18) * colonne 8, ligne 46 - ligne 60 * * exemples 1-7 * | | A61K7/48 A61K7/021 A61K7/025 |
| A | EP 0 878 188 A (HENKEL KGAA) 18 novembre 1998 (1998-11-18) * abrégé * | | |
| A | DE 198 14 065 A (HENKEL KGAA ; SIDOBRE SINNOVA SA (FR)) 7 octobre 1999 (1999-10-07) * abrégé * | | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) |
| | | | A61K |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 14 novembre 2001 | | Stienon, P | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document Intercalaire | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |

5

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

